

综述·专论

高性能特种弹性体的拓展(四) ——氟橡胶(续完)

谢忠麟, 马 晓, 吴淑华

(北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要:综述近年来在非轮胎橡胶制品领域拓展应用的具有特殊性能和特种用途、能在苛刻条件下使用的高性能特种弹性体。本综述第4部分介绍氟橡胶的发展历程和分类,详述在通用氟橡胶(1型和2型氟橡胶)基础上拓展的高性能氟橡胶的组成和特性。这些高性能氟橡胶包括高氟含量氟橡胶、过氧化物硫化氟橡胶、耐低温氟醚橡胶(3型氟橡胶)[全氟甲基乙烯基醚(PMVE)基氟醚橡胶和全氟甲氧基甲基乙烯基醚(MOVE)基氟醚橡胶]、耐极端环境全氟醚橡胶、耐碱氟橡胶[四氟乙烯/丙烯二元共聚氟橡胶(四丙氟橡胶)、四氟乙烯/乙烯/PMVE和四氟乙烯/丙烯/偏氟乙烯三元共聚氟橡胶(4型氟橡胶)、四氟乙烯/六氟丙烯/偏氟乙烯/乙烯/PMVE五元共聚氟橡胶(5型氟橡胶)、四氟乙烯/四氟丙烯二元共聚氟橡胶(6型氟橡胶)]。本文报道在高性能氟橡胶领域国内外的研发信息,重点介绍高性能氟橡胶在我国获得的新进展。

关键词:特种弹性体;氟橡胶;过氧化物硫化氟橡胶;氟醚橡胶;全氟醚橡胶;耐碱氟橡胶;氟含量;硫化点单体

中图分类号: TQ333.93

文章编号: 1000-890X(2022)03-0234-06

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.03.0234

4.5 耐碱氟橡胶

4.5.1 类型和牌号

通用型氟橡胶——1型(26型)和2型(246型)氟橡胶不耐碱,耐碱氟橡胶如表15所示。表15列出产品当前牌号,不列开发期间的牌号(如美国杜邦公司Viton Extreme VTR8802)、原牌号,而产品当前牌号包括正式牌号(Viton Extreme EPT-605C)、升级后的牌号(如Viton Extreme EPT-600S)、一些现使用的牌号(如日本AGC公司的Aflas SP和SZ)。

4.5.2 开发进程

(1) 四丙氟橡胶。

按照ASTM D1418定义,FEPM(四丙氟橡胶)是仅含有1个或多个单体烷基、全氟烷基和/或全氟烷氧基,并且有或无硫化点单体(具有反应性侧基)的聚亚甲基类型氟橡胶,而氟橡胶是采用偏氟

乙烯作为共聚单体,在聚合物链上含有氟、烷基、全氟烷基或全氟烷氧基取代基,并且有或无硫化点单体(具有反应性侧基)的聚亚甲基类型氟橡胶,两类氟橡胶的区别是在聚合物的组成中,四丙氟橡胶没有VF₂。

现代汽车工业和石油工业对氟橡胶耐碱性提出高要求。发动机温度继续升高,ATF油腐蚀性更强,油品添加剂(分散剂、抗氧剂、摩擦改性剂、清净剂等),如发动机油中的分散剂丁二酰亚胺、苄胺,抗氧剂[C₂H₅—CH(CH₃)—NH—Ph—NH—CH(CH₃)—C₂H₅],特别是强碱性(高pH值)胺类添加剂增加了对橡胶件的侵蚀性。油田配件环境严酷,介质组成复杂,介质包括油、芳烃、硫化氢、腐蚀性介质(胺等)、甲醇、蒸汽、水等,其中胺也呈碱性(高pH值环境)。

26型和246型氟橡胶不耐碱的原因如图

作者简介: 谢忠麟(1941—),男,广东乐昌人,北京橡胶工业研究设计院有限公司教授级高级工程师(已退休),主要从事非轮胎橡胶制品研制及橡塑材料研究工作。

E-mail: 7792xie@sina.com

引用本文: 谢忠麟, 马晓, 吴淑华. 高性能特种弹性体的拓展(四)——氟橡胶(续完)[J]. 橡胶工业, 2022, 69(3): 234-239.

Citation: XIE Zhonglin, MA Xiao, WU Shuhua. Expansion of high performance elastomers (Part 4) —Fluoroelastomer (the End) [J]. China Rubber Industry, 2022, 69(3): 234-239.

表15 耐碱氟橡胶的类型、牌号和基本参数
Tab.15 Types, brands and basic parameters of base-resistant fluoroelastomers

类型 ¹⁾	组成	公司	牌号	硫化体系	门尼粘度	氟质量分数×10 ²	T _{R10} (T _g)/℃
FEPM ²⁾	TFE/P	AGC(旭硝子,日)	Aflas 100H	过氧化物	110 ³⁾	57	3(-3)
			Aflas 150P	过氧化物	95 ³⁾	57	3(-3)
		三爱富(中)	FE2701	过氧化物	100 ³⁾	57	(-2~0)
	TFE/P/CSM	AGC(旭硝子,日)	Aflas 300S	过氧化物	120 ⁴⁾	57	(-3)
4型FKM	TFE/P/TFP ⁵⁾	杜邦(美)	Viton Extreme TBR-605CS ⁵⁾	双酚	65 ⁴⁾	60	3
	TFE/E/PMVE/ICSM	杜邦(美)	Viton Extreme EPT-600S	过氧化物	65 ⁴⁾	60	-7
	TFE/P/VF ₂	AGC(旭硝子,日)	Aflas 200P	过氧化物	65 ⁴⁾	60	(-13)
			Aflas SP	过氧化物	75 ³⁾	55	(-3)
			Aflas SZ	双酚	75 ³⁾	55	(-3)
			Aflas MZ201	双酚	85 ³⁾	60	(-13)
		3M(美)	Dyneon BRE7231	双酚	34 ⁴⁾	65	-9
5型FKM	TFE/HFP/VF ₂ /E/PMVE	苏威(意)	Tecnoflon BR9151	过氧化物	48 ⁴⁾	65	-7
			Tecnoflon BR9152	过氧化物	40 ⁴⁾	63.5	-14
			Tecnoflon BR9171	过氧化物	30 ⁴⁾	66.3	-9
6型FKM	VF ₂ /TFP	大金(日)	DAI-EL GBR-6002	过氧化物	49 ^{3)/25⁴⁾}	62	-12
			DAI-EL GBR-6005	过氧化物	99 ^{3)/60⁴⁾}	62	-12

注:1)按ASTM D 1418分类;2)TFE/P二元共聚氟弹性体;3)ML(1+10)100℃;4)ML(1+10)121℃;5)配有双酚硫化体系的预混胶,TFP是2,3,3,3-四氟丙烯。

18^[67-68]所示,氟橡胶组成中的VF₂单元易受强碱性胺的攻击,脱出HF,在聚合物链上形成不饱和双键,并进一步与双键反应,使聚合物的交联度相当高,导致氟橡胶的定伸应力明显增大、拉断伸长率和弹性明显降低。弹性损失过大导致密封件出现龟裂,造成液体泄漏。

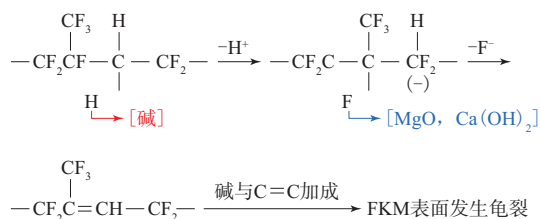


图18 26型氟橡胶被强碱性胺攻击示意

Fig. 18 Schematic diagram of 26 type FKM being attacked by a strong basic amine

第1个FEPM是1975年日本旭硝子公司推出的四氟乙烯/丙烯二元共聚氟弹性体^[69],商品名为Aflas,牌号为Aflas 100H和150P,我国称为四丙氟橡胶。四丙氟橡胶不含VF₂单体,分子链不易脱除HF形成双键,所以具有优异的耐碱性能。但四丙氟橡胶不能像含VF₂的26型或246型氟橡胶那样可以与双酚AF硫化体系发生交联,而且最初研制的四丙氟橡胶不含有硫化点单体,所以也无法与过氧化物硫化体系发生交联反应,只能先将生胶进

行热处理,使其分子链上产生足够的双键,才可以与过氧化物硫化体系发生化学交联反应^[70-71]。经过热处理的四丙氟橡胶(Aflas 100H和150P)颜色为棕黑色,无法生产浅色制品。TFE/P+少量硫化点单体的四丙氟橡胶(如Aflas 300S)颜色是白色的。

我国初期研发四丙氟橡胶的速度也挺快，原上海合成橡胶研究所在1980年就通过技术鉴定，以Sinoflas TP-1和TP-2牌号(对应于日本旭硝子公司的Aflas 100H和150P)进行少量生产，三爱富公司现以正式牌号FE2701供应市场。不过，此后在四丙氟橡胶类新品开发方面进展迟缓，落后于国外。

TFE/P二元共聚四丙氟橡胶耐高温(230℃)、耐酸碱、耐高温水蒸气、耐高温压缩永久变形性能、耐耐候老化性能优异,而且对油气田硫化氢的抗耐性和抗二氧化碳内爆性优良,但缺点是耐低温性能差,虽然四丙氟橡胶与三元乙丙橡胶共混可以改善其耐寒性能,但其耐油性能受损^[72]。四丙氟橡胶对润滑油、液压油、发动机油和制动液都有较好的抗耐性,但耐燃油性较差,因此不宜用于汽车燃油设备用配件。

在四丙氟橡胶中,美国杜邦公司开发了与旭

硝子成分不同且不含VF₂的TBR和EPT型耐碱氟橡胶。该公司以TFP为硫化点单体,开发了TFE/P/TFP三元共聚四丙氟橡胶^[73-75],试产品原牌号为VTR-8802,现在牌号为Viton Extreme TBR-605CS^[76],是加有双酚硫化体系的预混胶。由于TFP上的三氟甲基(CF₃)具有强吸电子效应,仅在TFP处发生脱HF反应^[77],故TFP的含量可以明显降低,而TFE/P/TFP三元共聚四丙氟橡胶的耐碱性能不会发生明显变化,与过氧化物硫化的TFE/P二元共聚四丙氟橡胶的耐碱性能相当。

1997年杜邦公司依据自有的专利^[78]技术开发出EPT型耐碱氟橡胶^[79],共有两个商业化牌号Viton EPT-500和Viton EPT-900^[80],成分为TFE/E/PMVE+含溴硫化点单体。2003年EPT型耐碱氟橡胶的升级版——采用APA技术的EPT-S型耐碱氟橡胶,以牌号为Viton Extreme ETP-600S^[81]面世。EPT和ETP-S型耐碱氟橡胶中含有少量E,烯烃与全氟单体在自由基聚合中有强烈的交替趋势,在聚合链的序列中引入E作为隔离单元,TFE和PMVE分列聚合链两侧,可极大地提高氟橡胶对极性溶剂和碱、胺的抗耐性。EPT型耐碱氟橡胶可耐强碱性的润滑油添加剂,同时又有优异的耐燃油性能,耐燃油性能与通用氟橡胶相当,低温性能比通用四丙氟橡胶(EPT-900,EPT-600S和Aflas 150P的 T_{R10} 分别为-9,-7和3℃)好。由于EPT型耐碱氟橡胶采用昂贵的PMVE单体,其成本比通用四丙氟橡胶高很多。

(2) 4型氟橡胶。

4型氟橡胶是TFE/P/VF₂三元共聚物,1989年美国3M公司的专利^[82]就展示了这种VF₂物质的量分数为0.1~0.4的三元共聚物,随后推出BRE7000系列4种TFE/P/VF₂三元共聚物耐碱氟橡胶,BRE7100系列的VF₂含量低,BRE7200系列的VF₂含量高,目前的产品牌号是Dyneon BRE7231^[83],其氟物质的量分数为0.6、门尼粘度[ML(1+10)121℃]为34,是加有双酚硫化体系的预混胶。据该公司资料^[84],BRE7231中的硫化剂是双酚AF,促进剂是三丁基(2-甲氧基丙基)膦盐与N-甲基1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟代-1-丁烷磺酰胺并用体系(并用比为1/1)。日本旭硝子(AGC)公司生产4型氟橡胶,主要的商品牌号见表

15。VF₂作为硫化点单体,通过脱HF反应,产生的双键可以与双酚AF硫化体系发生交联反应,但是由于4型氟橡胶VF₂单元上产生的脱HF效应还不够,就需要引入大量的VF₂单体参与共聚反应,以提高硫化胶的交联密度,改善耐油性能和低温性能(如当VF₂物质的量分数为0.3时,TFE/P/VF₂三元共聚4型氟橡胶的 T_g 约为-15℃,远低于TFE/P二元共聚4型氟橡胶的3℃),但随着VF₂含量的增大,4型氟橡胶的耐碱性能明显降低(见图19^[85])。旭硝子公司研制出双酚AF硫化体系的新型硫化促进剂——有机氢氧化季铵和含有氮杂环化合物的季磷化合物^[86],可使4型氟橡胶VF₂单元的脱HF反应效率大大提高,使4型氟橡胶VF₂单体的需求量降至痕量,4型氟橡胶的耐碱性能不会明显变化,可达到与过氧化物硫化的四丙氟橡胶的耐碱性能相当的水平,而且脱模性能优于没有VF₂单元的TFE/P二元共聚四丙氟橡胶。另外,采用过氧化物/助交联剂TAIC硫化体系与双酚AF/新型促进剂并用的4型氟橡胶的硫化速度和交联效率高于单用硫化体系的4型氟橡胶^[87]。

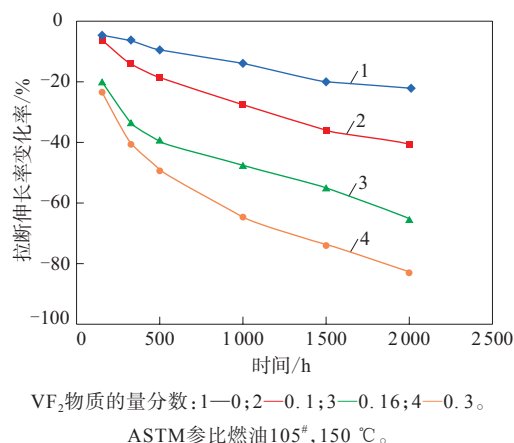


图19 VF₂含量对TFE/P和TFE/P/VF₂ 4型氟橡胶耐碱性能的影响

Fig. 19 Effect of VF₂ contents on base resistance of TFE/P and TFE/P/VF₂ 4 Type FKM

(3) 5型氟橡胶。

5型氟橡胶是TFE/HFP/VF₂/E/PMVE五元共聚氟弹性体,世界上仅有意大利苏威公司生产,针对油田密封应用开发。TFE/P二元共聚四丙氟橡胶和ETP型耐碱氟橡胶适应多种油田气、液介质,都是优良的耐碱氟橡胶(耐油田胺腐蚀抑制剂),然而,TFE/P二元共聚四丙氟橡胶的耐芳香

性性能差,在含有芳香类物质的液体中体积膨胀率很大,而且耐低温性能差。ETP型耐碱氟橡胶具有类似TFE/P二元共聚四丙氟橡胶的优良耐化学介质性能,也能耐受芳香烃和油田的硫化氢,ETP型耐碱氟橡胶还具有比TFE/P二元共聚四丙氟橡胶更优异的耐低温性能,但是ETP型耐碱氟橡胶的质量成本大约是TFE/P二元共聚四丙氟橡胶的10倍。

从性价比考虑,意大利苏威公司在其前身Ausimont公司专利^[88]的基础上采用耐碱工艺(BR Technology)开发了五元共聚氟弹性体。主要设计思想是在共聚物组成中保留VF₂和HFP的情况下,通过严格控制的聚合手段引入E作为保护单体来降低聚合物中碱敏感单元CH₂被攻击的效应(见图20^[49]),以全氟烷基碘[I—(CF₂)_n—I]为链转移剂,在聚合物中引入碘原子,可以实现自由基硫化(过氧化物/助交联剂硫化)。

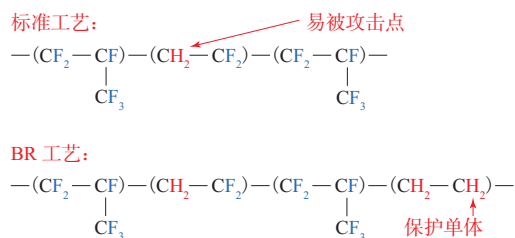


图20 将保护单体E引入VF₂基氟橡胶防碱攻击
Fig. 20 Introduce ethylene as a protective monomer into VF₂-based fluorocarbon elastomer to prevent base attack

苏威公司的5型氟橡胶有4个牌号:Tecnoflon BR4152(表15未列),BR9151,BR9152和BR9171,其中Tecnoflon BR9171是典型的牌号,该牌号氟橡胶耐化学介质性能比前3种有较大改进,而且耐低温性能良好。

(4) 6型氟橡胶。

6型氟橡胶是ASTM D 1418—2017标准刚列入的新型氟橡胶,是VF₂/TFP的二元共聚耐碱氟弹性体,由日本大金公司开发,现有两个牌号:DAI-EL GBR-6002和GBR-6005^[89],两个牌号产品都是用过氧化物硫化体系硫化。对于在油气田和汽车领域的应用,1,2,3型氟橡胶的耐碱性能不好;四丙氟橡胶具有出色的耐碱和耐胺性能,但耐低温性能和耐燃油性能差以及硫化速度慢。大金公司GBR型耐碱氟橡胶兼具类似于通用氟橡胶的优异

的加工性能和与四丙氟橡胶相当的耐碱、耐胺性能。对胺和碱(如发动机冷却剂、润滑油、某些石油和天然气钻井液)具有出色的耐受性并适用于其他高pH值环境。与其他耐碱氟橡胶相比,其具有出色的可加工性能、抗压缩永久变形性能以及耐蒸汽和耐酸性能。

据大金公司最新资料^[89],其对DAI-EL GBR-6002和通用氟橡胶进行了两组耐车用碱性液体的对比试验。第1组是在柴油尾气处理液(Diesel exhaust fluid)中浸泡120℃×168 h后,GBR-6002耐碱氟橡胶无变化,而过氧化物硫化的通用氟橡胶严重溶胀;第2组是在丰田汽车发动机用的乙二醇型长效冷却液(LLC)/水(用量比50/50)中浸泡180℃×1 008 h,GBR-6002耐碱氟橡胶无变化,而过氧化物硫化和双酚硫化的通用氟橡胶都龟裂。

由于耐碱氟橡胶的重要应用领域是石油天然气田,各公司(例如美国杜邦公司^[90]和意大利苏威公司^[91])都宣传其新产品对油气田复杂的气液腐蚀介质具有良好的抗耐特性。2017年美国东部密封件公司(Seals Eastern, Inc.)从用户立场出发,对5种耐碱氟橡胶进行了耐介质性能对比试验,试验结果汇总于表16^[92]。5种耐碱氟橡胶包括日本AGC(旭硝子)公司的Aflas 100H和Aflas 200P、美国3M公司的Dyneon BRE 7231、美国杜邦(Chemours)公司的Viton Extrem EPT600S、意大利苏威公司的Tecnoflon BR9151,试验介质有二甲胺、海水、甲醇和甲苯。用二甲胺代表在油气田使用的缓蚀剂中的专用胺化合物,二甲胺是仲胺(Me₂NH),通常缓蚀剂中的胺化合物是仲胺结构,使用高浓度(质量分数为0.4)二甲胺水溶液是为了加速浸泡老化试验。甲醇在油田中有多种用途,包括用作水合物预防剂(可预防天然气水合物造成管线冻堵)、腐蚀抑制剂,并用于钻探泥浆等。大量的BTEx溶剂(含苯、甲苯、乙苯或二甲苯的混合物)用于油田作业,例如清除完井前油基钻井液的泥浆、溶解和分散石蜡和沥青质,并在酸化和固井程序,因此选择甲苯作为芳烃介质的代表。海上和海岸油气田作业使用大量海水,海水中6个占比大(总计约占海盐质量的99%)的离子是氯离子(Cl⁻)、钠离子(Na⁺)、硫酸根离子

表16 5种耐碱氟橡胶的耐介质性能对比
Tab. 16 Comparison of medium resistance of
five base-resistant fluororubbers

项 目	Aflas 100H	Aflas 200P	BRE 7231	EPT- 600S	BR 9151
类型	FEPM	4型 FKM	4型 FKM	FEPM	5型 FKM
二甲胺 ¹⁾ (22 ℃×168 h)					
20%应变变化率	4.2	22.2	67.3	15.6	49.3
25%定伸应力变化率	10.0	24.2	67.1	19.7	47.1
拉伸强度变化率	7.9	28.8	70.1	23.5	73.2
拉断伸长率变化率	6.6	5.9	8.1	7.4	29.6
海水 (150 ℃×168 h)					
20%应变变化率	5.3	5.9	10.7	17.8	16.9
25%定伸应力变化率	7.1	6.2	8.5	15.6	18.1
拉伸强度变化率	0.6	17.9	20.7	1.7	11.4
拉断伸长率变化率	8.2	2.1	6.5	11.7	8.9
甲醇 (22 ℃×168 h)					
体积变化率	0.7	3.4	3.6	1.4	1.8
甲苯 (22 ℃×168 h)					
体积变化率	46.9	50.8	33.2	4.5	8.4

注:1) 质量分数为0.4的水溶液。等级优—≤10%(淡绿色),良—11%~20%(黄色),慎用—21%~30%(橙色),免用—≥30%(粉色)。

(SO₄²⁻)、镁离子(Mg²⁺)、钙离子(Ca²⁺)和钾离子(K⁺),其中的阳离子可以催化和/或参与反应。

由表16可见,四丙氟橡胶Aflas 100H对强碱二甲胺有显著的抗耐性,但不耐芳烃(甲苯),而且耐低温性能很差。4型氟橡胶Aflas 200P是TFE/P/VF₂三元共聚改性四丙氟橡胶,由于引入了VF₂,耐低温性能大有改善,因为VF₂易受胺攻击,耐二甲胺比四丙氟橡胶差;同是4型氟橡胶中的BRE7231,可能由于组成比和聚合工艺以及硫化体系不同,耐碱性能比Aflas 200P更差。即使如此,根据有关资料,4型氟橡胶(Aflas 200P和BRE7231)的耐碱性能仍然明显优于1,2,3型FKM。5种材料在高温海水中均表现良好。按照表中的等级评定指标,5型FKM(BR9151)耐碱性能不良,但耐芳烃性能大大优于Aflas 100H,Aflas 200P和BRE7231。苏威公司新型5型FKM(Technoflon BR 9171)的耐碱性能与Technoflon BR9151相比有很大提高。在本试验中,牌号为Viton ETP-600S的四丙氟橡胶表现最好,在高pH值、高温水环境以及高浓度芳烃中,应考虑使用此品牌耐碱橡胶。需要指出,由于业界对“耐碱性”尚无公认的定义,加上油气田复杂的气液腐蚀性介质及复杂的地质环境,必须根据实际情况并通过试验选用合适的耐碱氟橡胶。

5 结语

随着应用市场对橡胶制品的性能要求不断提高,橡胶制品用特种弹性体的品种不断丰富、性能不断拓展,本文所述氟橡胶只是众多高性能弹性体中的一个种类。我国生产的特种弹性体已涵盖各大品种,但多数商业化的产品属于通用型品种,许多高性能特种弹性体仍需进口或处于研发/试产阶段。相信在“十四五”规划的指导和广大科研工作者的不懈奋斗下,我国将会有更多高性能特种弹性体实现产业化,为生产高性能橡胶制品提供优质原料。

参考文献:

[67] BAUERLE J G, TANG P L. A new development in base-resistant fluoroelastomers[J]. SAE Transactions Journal of Materials & Manufacturing, 2002, 111 (5): 386-391.

[68] AGC. AFLAS tetrafluoroethylene-propylene elastomer[DB/OL]. (2020-10-25). <http://www.rubberstation.com/AFLAS/Presentation.pdf>.

[69] KOJIMA G, WACHI H. Vulcanization of a fluoroelastomer derived from tetrafluoroethylene and propylene[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1978, 51 (5): 940-947.

[70] MOROZUMI M, KOJIMA G, ABE T. Modification method for fluoroelastomers[P]. USA: USP 4 148 982, 1979-04-10.

[71] 谢忠麟, 陈绮梅. 四丙氟橡胶的化学交联[J]. 橡胶工业, 1982, 29 (7): 5-7.

XIE Z L, CHEN Q M. Chemical cross-linking of tetrafluoroethylene-propylene elastomer[J]. China Rubber Industry, 1982, 29 (7): 5-7.

[72] ZHANG J Y, CHEN Y M, ZHENG Z Y, et al. Blending of tetrafluoroethylene-propylene copolymer with EPDM[C]. Proceeding of International Rubber Conference. Beijing: Rubber Institute, CIESC, 1992: 135.

[73] BAUERLE J G. A new, improved processing base-resistant fluoroelastomer based on APA technology, Viton TBR-S[C]. The 164th ACS Rubber Division Meeting. Cleveland, USA: ACS Rubber Division, 2003: No. 9.

[74] BAUERLE J G, SCHMIEGEL W W. Curable base-resistant fluoroelastomers[P]. USA: USP 6 703 450 B2, 2004-03-09.

[75] BAUERLE J G, TANG P L. A new development in base-resistant fluoroelastomers[C]. 2002 SAE World Confress. Detroit, Michigan, USA: Society of Automotive Engineers, 2002: No. 02M-137.

[76] DuPont Dow Elastomers. Viton Extreme TBR-605CS: A new, bisphenol-cure, base-resistant polymer[Z]. Wilmington, USA: DuPont Dow Elastomers, 2003.

[77] SCHMIEGEL W W. A review of recent progress in the design and reactions of base-resistant fluoroelastomers[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2004, 57 (6): 313-319.

- [78] MOORE A L. Base resistant fluoroelastomers[P]. USA: USP 4 694 045, 1987-09-15.
- [79] STEVENS R S, MOORE A L. A new, unique Viton fluoroelastomer with expanded fluid resistance[C]. The 152th ACS Rubber Division Meeting. Cleveland, USA: ACS Rubber Division, 1997: No. 32.
- [80] DuPont Dow Elastomers. Viton EPT-500/EPT-900[Z]. Wilmington, USA: DuPont Dow Elastomers, 1998.
- [81] DuPont Performance Elastomers. Viton Extreme ETP-600S[Z]. Wilmington, USA: DuPont Performance Elastomers, 2005.
- [82] GROOTAERT W M A, KOLB R E. Fluoroelastomer composition with organo-onium compounds[P]. USA: USP 4 882 390, 1989-11-21.
- [83] 3M Advanced Materials Division. Dyneon base-resistant elastomer BRE 7231[Z]. St. Paul, MN, USA: 3M Advanced Materials Division, 2021.
- [84] 3M. DyneonTM fluoroelastomer BRE 7231X safety data sheet[Z]. St. Paul, MN, USA: 3M, 2020.
- [85] MOORE A L. Fluoroelastomers handbook[M]. New York: William Andrew, Inc., 2006: 19.
- [86] MIWA T, KENeko T, SAITO M, et al. Crosslinkable elastic copolymer composition[P]. USA: USP 6 437 028 B1, 2002-08-20.
- [87] TATE N, MIWA T, SAITO M, et al. Development in base-resistant fluoroelastomers, SAE Technical Paper 2003-01-0944[R]. Warrendale, PA, USA: SAE International, 2003.
- [88] ARCELLA V, ALBANO M, BRINATI G, et al. Fluoroelastomers based on vinylidene fluoride exhibiting superior resistance to organic bases[P]. USA: USP 5 264 509, 1993-11-23.
- [89] DAIKIN. DAI-EL耐碱弹性体[DB/OL]. (2021-01-24). <https://www.daikinchemicals.com/solutions/products/dai-el-fluoroelastomers/base-resistant-elastomer.html>.
- DAIKIN. DAI-EL alkali resistant elastomer[DB/OL]. (2021-01-24). <https://www.daikinchemicals.com/solutions/products/dai-el-fluoroelastomers/base-resistant-elastomer.html>.
- [90] FULLER R E. Fluoroelastomers made with advanced polymer architecture for oil & gas applications[C]. Oilfield Engineering with Polymers 2006. London, the United Kingdom: Rapra Technology Ltd & MERL Limited, 2006: No. 17.
- [91] JAGELS S, ARRIGONI S. The role of base resistant FKM technology in oilfield seals[C]. Oilfield Engineering with Polymers 2006. London, the United Kingdom: Rapra Technology Ltd & MERL Limited, 2006: No. 15.
- [92] HERTZ III, DANIEL L. Base resistant polymethylene type fluoroelastomers for oil & gas[Z]. Red Bank, NJ, USA: Seals Eastern, Inc., 2017.

收稿日期: 2021-09-04

Expansion of High Performance Elastomers (Part 4) —Fluoroelastomer (the End)

XIE Zhonglin, MA Xiao, WU Shuhua

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China)

Abstract: Several high performance specialty elastomers with special properties which can be applied in the field of non-tire rubber products and used under harsh environments in recent years are reviewed. Part 4 of this review introduces the developmental history and classification of fluoroelastomers, as well as describes in detail the composition and features of high performance fluoroelastomers derived from typical fluoroelastomers (type 1 and type 2 FKM). These high performance fluoroelastomers include fluoroelastomers with high fluorine content, peroxide curable fluoroelastomers, low temperature resistant fluoroether elastomers (type 3 FKM) [perfluoromethyl vinyl ether (PMVE) and perfluoromethoxy methyl vinyl ether (MOVE) elastomers], perfluoroether elastomers resistant to extreme environments, base-resistant fluoroelastomers—trifluoroethanol/propylene copolymer (tetrapropylene fluoroelastomer), trifluoroethanol/ethylene/PMVE and trifluoroethanol/propylene/vinylidene chloride terpolymers (type 4 FKM), trifluoroethanol/hexafluoropropylene/vinylidene chloride/ethylene/PMVE pentapolymer (type 5 FKM) and trifluoroethanol/tetrafluoroethylene copolymer (type 6 FKM). This article reports domestic and foreign research and development information in the field of high performance fluoroelastomers, focusing on the recent progress of high performance fluoroelastomers in China.

Key words: specialty elastomer; fluoroelastomer; peroxide curable fluoroelastomer; fluoroether elastomer; perfluoroether elastomer; base-resistant fluoroelastomer; fluorine content; cure site monomer